

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/060798 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/02, B01F 17/14, 17/22, 17/52

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015445

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 2 日 (02.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
PCT/JP02/12815 2002 年 12 月 6 日 (06.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 北海道  
ティー・エル・オー株式会社 (HOKKAIDO TECH-  
NOLOGY LICENSING OFFICE CO., LTD.) [JP/JP];  
〒060-0807 北海道 札幌市 北区北 7 条西 2 丁目 8 番  
地 1 Hokkaido (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 古月 文志 (FU-  
UGETSU, Bunshi) [JP/JP]; 〒065-0027 北海道 札幌市  
東区北 2 7 条東 1 6 丁目 1 番 3 8 号 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 伊藤 温 (ITO, Atsushi); 〒105-0003 東京都  
港区 西新橋 2 丁目 1 5 番 1 7 号 新橋レインボービ  
ル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NANOCARBON SOLUBILIZER, METHOD FOR PURIFYING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING HIGH-  
PURITY NANOCARBON

(54) 発明の名称: ナノカーボン可溶化剤、その精製方法及び高純度ナノカーボンの製造方法

(57) Abstract: A water solubilizer for nanocarbons contains a surfactant which can form a spherical micelle vesicle having a diam-  
eter of 50-2,000 nm in a water solution or a water-soluble polymer having a weight-average molecular weight of 10,000-50,000,000  
as an active constituent. For example, the water solubilizer is used for purification of nanocarbons.

(57) 要約: 例えばナノカーボン精製のために用いられる、水溶液中で直径が 50 ~ 2000 nm の球状ミセル小胞  
体を形成する界面活性剤 A 又は重量平均分子量が 1 万 ~ 5 千万である水溶性高分子を有効成分として含有する、  
ナノカーボンの水可溶化剤。

WO 2004/060798 A1

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

## ナノカーボン可溶化剤、その精製方法及び高純度ナノカーボンの製造方法

## 技術分野

- 5       本発明は、ナノカーボン粗生成物から高純度のナノカーボンを簡単に得るための技術に関するものであり、特に、ナノカーボン可溶化剤（例えば、カーボンナノチューブを溶解させることが可能な水溶液の態様）、それを用いてのナノカーボンの精製方法及び高純度ナノカーボンの製造方法に関する技術である。

## 10       背景技術

- ナノカーボンとは、カーボンナノチューブに代表される、エネルギー、エレクトロニクス、化学、医薬品、光学部品、材料・機械等の各種分野で注目されている新素材である。ここで、カーボンナノチューブには、単層・多層タイプとカップスタック型が存在し、単層・多層タイプのものは、直径がナノメートルオーダーの針状炭素分子であり、グラフェンを円筒状に丸めた構造を持っている。そして、グラフェン円筒が同心円状に多層構造をなしているものをマルチウォールカーボンナノチューブといい、単層のグラフェン円筒のみからなるものをシングルウォールカーボンナノチューブという。

- ところで、従来より、数多くのカーボンナノチューブ粗生成物を精製する手法が提供されている。例えば、特開 2 0 0 0 - 2 9 0 0 0 8 には、カーボンチューブを含む粗生成物を金コロイド溶液に分散させる第一の工程と、前記粗生成物を含む金コロイド溶液から溶媒を除去する第二の工程と、前記粗生成物を酸素雰囲気下で加熱する第三の工程よりなるカーボンチューブの精製法が開示されている。この技術は、金が微粒子になると触媒として作用し、炭素を低温で酸化させる性質を持つという原理を利用したものである。

      ここで、特開 2 0 0 0 - 2 9 0 0 0 8 記載の技術では、用いられる溶液の溶媒の一例は水であるが、カーボンナノチューブ自体は、水溶液中に分散した状態で存在しており溶解はしていない。

      更に、第 5 1 回高分子討論会予稿集 2002. 10. 2-4 九工大（北九州）には、

単層カーボンナノチューブを水に可溶化する技術が開示されている。しかし、この技術は、ビレン基を持つ両親媒性化合物でカーボンナノチューブを表面処理してその表面を親水性化することにより、カーボンナノチューブ自体を水に可溶化するものである。このように、表面を修飾させた場合、用途によってはその修飾を後で外す必要があり、非常に面倒という問題が存する。

本発明は、ナノカーボン表面を修飾することなく、ナノカーボンを水に可溶化  
する新規な技術の提供を目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、試行錯誤の結果として、ナノカーボンを球状ミセル（小胞体）又は擬似ミセル内に閉じ込めることにより、ナノカーボンが可溶化することを見出し、本発明を完成させたものである。尚、本明細書にいう「擬似ミセル」とは、ナノカーボンを高分子の界面活性剤が包み込む（例えば、絡まったり取り囲んだりする形態で）ことにより形成された状態をいい、この状態においては、ミセルと同じく、包まれたものが全体として親水性を示すことで可溶化する。

即ち、本発明（１）は、水溶液中で直径が５０～２０００nmの球状ミセルを形成しうる界面活性剤（以下、「ミセルタイプ」という）又は重量平均分子量が１万～５千万である水溶性高分子（以下、「擬似ミセルタイプ」という）を有効成分として含有する、ナノカーボンの水可溶化剤である。

本発明（２）は、界面活性剤が、リン脂質系又は非リン脂質系界面活性剤である、前記発明（１）の水可溶化剤である。

本発明（３）は、界面活性剤が、ジステアロイルホスファチジルコリン（DSPC）、ジミリストイルホスファチジルコリン（DMPC）、ジパルミトリルホスファチジルコリン（DPPC）、３－[(３－コラミドプロピル)ジメチルアミノ]－２－ヒドロキシー－１－プロパンスルホン酸（CHAPSO）、３－[(３－コラミドプロピル)ジメチルアミノ]－プロパンスルホン酸（CHAP）及びN,N－ビス（３－D－グルコナミドプロピル）－コラミドからなる群より選択される１種以上である、前記発明（２）の水可溶化剤である。

本発明（４）は、水溶性高分子が、植物性界面活性剤である、前記発明（１）

の水可溶化剤である。

本発明（５）は、水溶性高分子が、水溶性多糖類、例えば、アルギン酸類、例えば、アルギン酸、プロピレングリコールアルギネート、アラビアンゴム、キサンタンガム、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、水溶性セルロース類、例えば、  
5 酢酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、キチン；水溶性タンパク質、例えば、ゼラチン、コラーゲン；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー；DNAから選ばれる化合物である、前記発明（１）の水可溶化剤である。

10 本発明（６）は、水溶液の形態にある、前記発明（１）～（５）のいずれか一つの水可溶化剤である。

本発明（７）は、ナノカーボン透過性物質及び酸化剤を更に含有し、かつ、pHが６～１４の範囲である、前記発明（６）の水可溶化剤である。

本発明（８）は、該透過性物質が、リチウムイオンである、前記発明（７）の水可溶化剤である。

15 本発明（９）は、酸化剤が過硫酸塩である、前記発明（７）又は（８）の水可溶化剤である。

本発明（１０）は、ナノカーボンが、カーボンナノチューブ（単層・多層タイプ、カップスタック型）、カーボンナノフェアバー又はカーボンナノホーンである、前記発明（１）～（９）のいずれか一つの水可溶化剤である。

20 本発明（１１）は、ナノカーボン精製用である、前記発明（１）～（１０）のいずれか一つの水可溶化剤である。

本発明（１２）は、ナノカーボンを含む粗生成物を、水溶液の形態にある、前記発明（６）～（１１）のいずれか一つの水可溶化剤中に添加して、ナノカーボンを該水可溶化剤に溶解させる工程を含む、ナノカーボン精製方法である。

25 本発明（１３）は、ナノカーボンを含む粗生成物の製造方法において金属触媒が使用された場合、該水可溶化剤に該粗生成物を添加する前に、該粗生成物を酸で処理する工程を更に含む、前記発明（１２）のナノカーボン精製方法である。

本発明（１４）は、ナノカーボンを含む粗生成物を、水溶液の形態にある、前記発明（６）～（１１）のいずれか一つの水可溶化剤中に添加して、ナノカーボン

を該水可溶化剤に溶解させる工程を含む、高純度ナノカーボンの製造方法である。

本発明（１５）は、ナノカーボンを含む粗生成物の製造方法において金属触媒が使用された場合、該可溶化剤に該粗生成物を添加する前に、該粗生成物を酸で処理する工程を更に含む、前記発明（１４）の製造方法である。

#### 発明を実施するための最良の形態

まず、ミセルタイプに係る水可溶化剤につき説明する。このタイプに使用される界面活性剤は、水溶液中で直径が５０～２０００nm（好適には５０～３００nm）の球状ミセルを形成しうるものである。この大きさの球状ミセル（小胞体）が好適である理由は定かでないが、現時点では、以下のような理由ではないかと推察している。例えば、カーボンナノチューブの場合、その長さは、通常、１００～１０００nmの範囲にある。そして、本発明に係る水可溶化剤を水溶液の形態で用いた場合、カーボンナノチューブは、数分の一程度（例えば四分の一程度）の長さに折り畳まれ、その結果、溶液中では数十nm～数百nmの長さになる。恐らく、上記のサイズが、この折り畳まれたカーボンナノチューブを小胞体内に収納するのに丁度良く、結果、カーボンナノチューブを効率的に可溶化できるためと理解される。また、他のナノカーボンについても同様の作用機序でミセル内に格納されるものと推定される。

尚、従来にも界面活性剤を添加する技術はある（特開２００２－２５５５２８）が、それにより形成されるミセルは、０．１nm程度と非常に小さいものであり、そのミセル表面にカーボンナノチューブが付着するという原理である。本発明は、ミセル表面でなく、ミセル（小胞体）の内部にナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）を格納するという新規な着想に基づくものである。

なお、本明細書にいう「球状ミセル」（「小胞体」）とは、界面活性剤により形成されたミセルであって、球状のような収納空間を持つものをいう。例えば、リン脂質系界面活性剤の場合には、該小胞体はリポソームといわれる。また、この球状ミセル（小胞体）の直径は、光散乱法に従って測定された値（２０℃のpH未調整の水溶液）を指す。

界面活性剤の種類は、上記の特性を有するものである限り特に限定されず、例えば、以下で述べるようなリン脂質系界面活性剤及び非リン脂質系活性剤のいずれも用い得る。

ここで、「リン脂質系界面活性剤」とは、リン酸基を官能基とする陰イオン性界面活性剤・両性イオン界面活性剤であり、リン脂質（グリセロリン脂質、スフィンゴリン脂質の両方を含む）及び改質リン脂質（例えば、水素添加リン脂質、リゾリン脂質、酵素変換リン脂質、リゾホスファチジルグリセロール、他の物質との複合体）のいずれでもよい。このようなリン脂質は、生物を構成する細胞の種々の膜系、例えば原形質膜、核膜、小胞体膜、ミトコンドリア膜、ゴルジ体膜、リソソーム膜、葉緑体膜、細菌細胞膜に存在し、好適には、リボソームの調製に用いられるリン脂質が好適である。具体的には、例えば、ホスファチジルコリン {例えば、ジステアロイルホスファチジルコリン (DSPC)、ジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC)、ジパルミトリルホスファチジルコリン (DPPC)}、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリン、ホスファチジルグリセロール、ジホスファチジルグリセロール、リゾホスファチジルコリン、スフィンゴミエリンを挙げることができる。

また、「非リン脂質系界面活性剤」とは、リン酸基を官能基として含まない非イオン型界面活性剤・両性イオン型界面活性剤であり、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]-2-ヒドロキシー-1-プロパンスルホン酸 (CHAPS)、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]-プロパンスルホン酸 (CHAP) 及びN,N-ビス(3-D-グルコナミドプロピル)-コラミドを挙げることができる。

次に、擬似ミセルタイプの水可溶化剤につき説明する。このタイプで使用される水溶性高分子は、重量平均分子量が1万～5千万（好適には1万～5百万）であるものである。ここで、重量平均分子量は、プルランを標準としたゲル濾過高速液体クロマトグラフィーにより測定した値に基づくものである。

上記の水溶性高分子は、上記の分子量を有するものである限り特に限定されず、例えば、各種の植物性界面活性剤、水溶性多糖類、例えば、アルギン酸類、例え

ば、アルギン酸、プロピレングリコールアルギネート、アラビアンゴム、キサンタンガム、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、水溶性セルロース類、例えば、酢酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、キチン；水溶性タンパク質、例えば、ゼラチン、コラーゲン；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー；DNAから選ばれる化合物を挙げることができる。

次に、本発明に係る水可溶化剤（ミセルタイプ及び擬似タイプ）に関する他の要件につき説明する。まず、本発明に係る水可溶化剤は、使用の際には水溶液の形態にある。但し、水溶液の形態のみならず、その濃縮液や個々のパーツ毎に分けたキット、また、乾燥状態で使用時に水溶液にするタイプ等も含め、使用時に水溶液の形態になるものはすべて「水可溶化剤」の概念に包含される。

尚、水溶液の形態時には、ミセルタイプの場合、界面活性剤の含有量は、小胞体を形成する臨界ミセル濃度以上である必要がある。通常、粗生成物 1 g 用の水溶液 1 リットル当たり、0.2～10 mmol である。また、擬似ミセルタイプの場合、水溶性高分子の含有量は特に限定されないが、通常、粗生成物 1 g 用の水溶液 1 リットル当たり、5～50 g である。

尚、本発明に係る水可溶化剤は、ナノカーボン透過性物質及び酸化剤を更に含有し、かつ、アルカリ性水溶液の形態にあることが好適である。以下、この好適な態様について説明する。

まず、「ナノカーボン透過性物質」とは、ナノカーボンの C-C 格子サイズより小さい直径を有する物質を意味する。例えば、このような直径（イオン径）を有するナノカーボン透過性カチオン、具体的には、リチウムイオンを挙げることができる。但し、水素イオンは、格子サイズより小さいが、オキソニウムイオンの形で水に奪われてしまうため、ナノカーボン透過性カチオンとしては不適切である。尚、ナノカーボン透過性物質の役割は現時点では解明されていないが、例えば、ナノカーボン透過性カチオンの場合には、ナノカーボン内に入り込むことにより、ナノカーボン内部の電荷状態を変えると共に、ナノカーボン内部の表面及び内部の不純物を押し出す役割を担うと推察される。

このナノカーボン透過性物質の含有量は、ナノカーボン粗生成物 1 g 用水溶

液の場合、水溶液 1 リットル当たり、好適には 0.1 ~ 1 mol である。

次に、酸化剤について説明する。使用可能な酸化剤は、特に限定されないが、過硫酸塩（液中では過硫酸イオン）が好適である。その理由は、過硫酸塩が、アルカリ性で活性が高いことに加え、酸化した後自身は硫酸になるので、後処理が容易であるからである。

次に、pH について説明する。pH は、6 ~ 14 の範囲であることが好適である（好適にはアルカリ性）。液がこの範囲であることが好適である理由は定かでないが、ナノカーボンの表面の電子状態を変えることに加え、カーボンナノチューブの場合には、カーボンの表面を柔らかくし、カーボンナノチューブを折り畳む役割を担っていると推察される。尚、ミセルタイプの場合は、10 ~ 14 の範囲、擬似ミセルタイプの場合は、6 ~ 12 の範囲が好適である。

次に、本発明に係る水可溶化剤をナノカーボン精製のために用いる方法（即ち、本発明に係る精製方法）につき説明する。尚、本発明に係る、高純度ナノカーボンの製造方法については、その一工程である可溶化工程が、以下で説明する精製方法であり、また、それ以外の粗ナノカーボンの製造工程等は、本願出願時に周知である（以下でも例示）ので、その説明を省略する。

本精製方法で精製可能なナノカーボンを含む粗生成物は特に限定されず、例えば、電気放電法（C. Journet et al., Nature 388, 756(1997) 及び D. S. Bethune et al., Nature 363, 605(1993)）、レーザー蒸着法（R. E. Smalley et al., Science 273, 483(1996)）、気相合成法（R. Andrews et al., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999）、熱化学気相蒸着法（W. Z. Li et al., Science, 274, 1701(1996)、Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1257(1998)）、プラズマ化学気相蒸着法（Z. F. Ren et al., Science. 282, 1105(1998)）等、いずれの合成方法により得られた粗生成物に対しても有効である。

尚、合成に際し金属触媒が用いられた粗生成物に関しては、本発明に係る水可溶化剤（精製用水溶液）に加える前に、酸で処理して金属触媒を除去することが好適である。酸処理に関しては、例えば、特開 2001-26410 記載のように、酸水溶液としては硝酸溶液または塩酸溶液を用い、例えば、硝酸溶液は 50 倍の水に希釈された溶液を、塩酸溶液も 50 倍の水に希釈された溶液



を使用する手法を挙げることができる。そして、このように酸処理した後、洗浄し、フィルタリングし、以後の溶解処理に付する。

次に、ナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）を含有する粗生成物を、本発明に係る可溶化剤（精製用水溶液）に投入する。ここで、投入量に関して  
5 は特に限定されないが、通常、精製用水溶液 1 リットルに対し、例えばミセルタイプの場合は粗生成物 1 ～ 5 g、擬似ミセルタイプの場合は粗生成物 1 ～ 10 g である。

投入後、ミセルタイプの場合は、ナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）を完全に溶解させるため、好適には、最初に超音波で 5 分程度ほぐす。その後、室温だと 6 時間程度、60℃に加温すると数分程度で完全に溶解する。  
10

また、擬似ミセルタイプの場合は、ホモジナイザーで、擬似ミセル形成物質（例えば、アルギン酸ナトリウム）、透過剤（例えば、水酸化リチウム）、酸化剤（例えば、過硫酸ナトリウム）、ナノカーボン及び脱イオン水を含む混合物を十分に拡散分散させた後、40℃で、一日程度、静置する。尚、透過剤や酸化剤を用いない場合には、40℃で 1 週間程度、静置する。  
15

完全に溶解した後、慣用手法によりナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）を溶液から取り出す。例えば、ミセルタイプの場合は、ナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）溶液をクロマトグラフィーに付し、大きさ毎に分取した後、ナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）分画に水を入れ、臨界ミセル濃度未満とすることで、ナノカーボン（例えばカーボンナノチューブ）を取り出すことができる。  
20

また、擬似ミセルタイプの場合には、例えば、アルギン酸ナトリウムを擬似ミセル形成物質として用いた場合には、90%のギ酸を用い、アルギン酸を選択的に加水分解し、濾過で、精製したナノカーボンを取り出すことができる。

このように、本発明によれば、ナノカーボンの合成方法に応じて発生する各種不純物、例えば、黒鉛などの不要な炭素不純物や遷移金属を、安価でかつ効率的に除去することが可能となり、結果として高純度のナノカーボンを得ることができる。  
25

## 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。尚、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

### <カーボンナノチューブ精製用水溶液の調製>

- 5      以下の表 1 の配合に従い、カーボンナノチューブ精製用水溶液を調整した。そして、水溶液中の小胞体の直径を、大塚電子のELS-8000で計測した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
包摂小胞体 (mM)	DSPC 0.3	DMPC 0.3	DPPC 0.3	CHAPSO 5.0	CHAPS 5.0	Big-CHAP 5.0
LiOH (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (M)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
小胞体の直径 (nm)	100	200	300	56	51	76
水溶液の pH	12	12	12	12	12	12

## 実施例 1

- 10      <脱触媒処理>

CVD粗単層カーボンナノチューブ（純度約30%）1gを、先ず、塩酸／硝酸（0.1M／0.1M）の混合酸溶液1000mlで30分間、脱触媒処理をした（60℃）後、5NのNaOH水溶液で中和し、恒温槽（85℃）で3時間乾燥した。

- 15      <精製処理>

前記脱触媒処理で得たカーボンナノチューブを、1リットルのカーボンナノチューブ精製用水溶液に添加し、超音波で約10分間ほぐした。そして、このカーボンナノチューブ／カーボンナノチューブ精製用水溶液の混合体を、湯浴中で、室温から60℃に上昇させ約10分間放置すると、カーボンナノチューブは完全に水溶液に溶解した。

20

### <回収処理>

前記の精製処理で得られたカーボンナノチューブ溶液に大量の水を入れ、臨界ミセル濃度未満とすることで、カーボンナノチューブが析出した。このカーボン

ナノチューブの回収率を測定したところ、99.5%であった。

#### 実施例 2 ～ 6

実施例 1 と同様の方法でカーボンナノチューブの回収率を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
回収率 (%)	75.1	78.2	23.8	23.5	45.2

#### 実施例 7

市販のアルギン酸ナトリウム（和光純薬、重量平均分子量：50万）とナノカーボン（重量比 4：1）を脱イオン水中に添加した（脱イオン水に対するアルギン酸ナトリウムの重量比で 1%、5%、2%）。十分に攪拌した後、40℃で約 1 週間、静置した。その後、アルギン酸ナトリウム：ナノカーボン：脱イオン水の重量比を約 4：1：10000 まで希釈すると、透明な水溶液が得られた。そして、赤外スペクトル、ゼータ電位測定及び透視型電子顕微鏡を使って、アルギン酸ナトリウム／ナノカーボンの複合体の存在を確認した。その後、この水溶液に 90% のギ酸を添加し、アルギン酸を選択的に加水分解し、濾過することにより、精製したナノカーボンを得た。その結果を表 3 に示す。

表 3

	単層カーボン ナノチューブ	多層カーボン ナノチューブ	カーボンナノ フェアバー
アルギン酸ナトリウム／脱イオン水 （重量比）	1%	5%	2%
回収率 (%)	99.5	97.8	99.4

#### 実施例 8

脱触媒処理した CVD 粗単層カーボンナノチューブ（純度 約 30%）2 g を、水酸化リチウム 0.2 M、過硫酸アンモニウム 0.1 M 及び上記アルギン酸ナトリウム（20 mg/ml）を含有する水溶液（pH = 12.8）100 ml に添加し、ホモジナイザーで十分に混合した後、40℃下で一日程度静置した。その後、遠心

分離機（3000G）で不溶性不純物を取り除いた後、均一に分散している墨状の混合水溶液を、ギ酸（90%）で100℃で処理した。精製した単層カーボンナノチューブを高圧ろ過分離し、脱イオン水で十分に洗浄した後、120℃で乾燥し、0.42gの高純度単層カーボンナノチューブを得た。

## 請 求 の 範 囲

1. 水溶液中で直径が50～2000nmの球状ミセルを形成しうる界面活性剤又は重量平均分子量が1万～5千万である水溶性高分子を有効成分として含有する、ナノカーボンの水可溶化剤。  
5
2. 界面活性剤が、リン脂質系又は非リン脂質系界面活性剤である、請求の範囲第1項の水可溶化剤。
3. 界面活性剤が、ジステアロイルホスファチジルコリン(DSPC)、ジミリストイルホスファチジルコリン(DMPC)、ジパルミトリルホスファチジルコリン(DPPC)、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]-2-ヒドロキシー-1-プロパンスルホン酸(CHAPSO)、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアミノ]-プロパンスルホン酸(CHAP)及びN,N-ビス(3-D-グルコナミドプロピル)-コラミドからなる群より選択される1種以上である、請求の範囲第2項記載の水可溶化剤。  
10  
15
4. 水溶性高分子が、植物性界面活性剤である、請求の範囲第1項記載の水可溶化剤。
5. 水溶性高分子が、水溶性多糖類、例えば、アルギン酸類、例えば、アルギン酸、プロピレングリコールアルギネート、アラビアンゴム、キサントガム、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、水溶性セルロース類、例えば、酢酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、キチン；水溶性タンパク質、例えば、ゼラチン、コラーゲン；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー；DNAから選ばれる化合物である、請求の範囲第1項記載の水可溶化剤。  
20
6. 水溶液の形態にある、請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項記載の水可溶化剤。  
25
7. ナノカーボン透過性物質及び酸化剤を更に含有し、かつ、pHが6～14の範囲である、請求の範囲第6項記載の水可溶化剤。
8. 該透過性物質が、リチウムイオンである、請求の範囲第7項記載の水可溶

化剤。

9. 酸化剤が過硫酸塩である、請求の範囲第7項又は第8項の水可溶化剤。

10. ナノカーボンが、カーボンナノチューブ（単層・多層タイプ、カップスタック型）、カーボンナノフエアバー又はカーボンナノホーンである、請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項記載の水可溶化剤。

11. ナノカーボン精製用である、請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項記載の水可溶化剤。

12. ナノカーボンを含む粗生成物を、水溶液の形態にある、請求の範囲第6項～第11項のいずれか一項記載の水可溶化剤中に添加して、ナノカーボンを水可溶化剤に溶解させる工程を含む、ナノカーボン精製方法。

13. ナノカーボンを含む粗生成物の製造方法において金属触媒が使用された場合、該水可溶化剤に該粗生成物を添加する前に、該粗生成物を酸で処理する工程を更に含む、請求の範囲第12項記載のナノカーボン精製方法。

14. ナノカーボンを含む粗生成物を、水溶液の形態にある、請求の範囲第6項～第11項のいずれか一項記載の水可溶化剤中に添加して、ナノカーボンを該可溶化剤に溶解させる工程を含む、高純度ナノカーボンの製造方法。

15. ナノカーボンを含む粗生成物の製造方法において金属触媒が使用された場合、該可溶化剤に該粗生成物を添加する前に、該粗生成物を酸で処理する工程を更に含む、請求の範囲第14項記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/15445

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01F17/14, B01F17/22, B01F17/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS), WEB of SCIENCE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J-M.BONARD et al., Purification and Size-Selection of Carbon Nanotubes, ADVANCED MATERIALS, 1997, Vol.9, No.10, pages 827 to 831	1-15
A	G.S. DUESBERG et al., Chromatography of Carbon Nanotubes, SYNTHETIC METALS, 1999, Vol.103, pages 2484 to 2485	1-15
A	JP 2522469 B2 (NEC Corp.), 31 May, 1996 (31.05.96), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
01 March, 2004 (01.03.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15445

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-198611 A (NEC Corp.), 06 August, 1996 (06.08.96), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2001-48511 A (Ricoh Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Full text (Family: none)	1-15
P,X	N. NAKASHIMA et al., DNA Dissolves Single-walled Carbon Nanotubes in Water, Chemistry Letters, 05 May, 2003 (05.05.03), Vol.32, No.5, pages 456 to 457	1,5,6,10
P,X	Shingo OKUZONO et al., "DNA Kayoka Carbon Nanotube Kozo to Tokusei", Polymer Preprints, Japan Yokoshu, 10 September, 2003 (10.09.03), Vol.52, No.13, pages 3732 to 3733	1,5,6,10



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01F17/14, B01F17/22, B01F17/52

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS), WEB of SCIENCE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J-M.BONARD et al, Purification and Size-Selection of Carbon Nanotubes, ADVANCED MATERIALS, 1997, Vol.9, No.10, p.827-831	1-15
A	G.S.DUESBERG et al, Chromatography of Carbon Nanotubes, SYNTHETIC METALS, 1999, Vol.103, p.2484-2485	1-15
A	JP 2522469 B2 (日本電気株式会社) 1996.05.31, 全文, (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4 G

9 2 7 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-198611 A (日本電気株式会社) 1996.08.06, 全文, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-48511 A (株式会社リコー) 2001.02.20, 全文, (ファミリーなし)	1-15
P,X	N.NAKASHIMA et al, DNA Dissolves Single-walled Carbon Nanotubes in Water, Chemistry Letters, 2003.05.05, Vol.32, No.5, p.456-457	1,5,6,10
P,X	奥園真吾他, DNA可溶化カーボンナノチューブ構造と特性, 高分子学会予 稿集, 2003.09.10, Vol.52, No.13, p.3732-3733	1,5,6,10